

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—27140 ✓

⑪ Int. Cl.³
G 03 C 1/72
C 08 G 73/06
G 03 C 1/52
G 03 F 7/08
H 01 L 21/302

識別記号

1 0 3

庁内整理番号

6791-2H

7102-4J

7267-2H

6741-5F

⑬ 公開 昭和56年(1981)3月16日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 熱安定性ポジチブレジスト及びこのポジチブレジストを使用する熱安定性レリーフ構造体の製造方法

⑮ 特 願 昭55—106310

⑯ 出 願 昭55(1980)8月1日

優先権主張 ⑰ 1979年8月1日 ⑱ 西ドイツ (DE) ⑲ P 2931297.8

⑳ 発 明 者 ヘルムート・アーネ
ドイツ連邦共和国レッテンバッツ
ハ・ハイデシュトラッセ6

㉑ 発 明 者 エバーハルト・キューン
ドイツ連邦共和国ヘムホーフエ
ン・ベルクシュトラッセ32

㉒ 発 明 者 ローラント・ルプナー
ドイツ連邦共和国レッテンバッツ
ハ・ブーヒエンリング15

㉓ 出 願 人 シーメンス・アクチエンゲゼル
シャフト
ドイツ連邦共和国ベルリン及ミ
ュンヘン(番地なし)

㉔ 代 理 人 弁理士 富村潔

明 細 書

1 発明の名称

熱安定性ポジチブレジスト及びこのポジチブレジストを使用する熱安定性レリーフ構造体の製造方法

2 特許請求の範囲

1) 高い熱安定性のポリマーの前駆物質及び感光性ジアゾキノンをベースとする熱安定性のポジチブレジストにおいて、このポジチブレジストがポリオキサゾールのオリゴマー及び／又はポリマー前駆物質を、芳香族及び／又は複素環式ジヒドロキシジアミノ化合物とジカルボン酸クロリド又は-エステルとからの重縮合生成物の形で含むことを特徴とする熱安定性ポジチブレジスト。

2) ポリマー前駆物質が3, 8'-ジヒドロキシベンジジン及びイソフタル酸ジクロリドから成る縮合生成物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のポジチブレジスト。

3) ポリマー前駆物質が3, 8'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル及びテレフタル酸ジクロリドから成る縮合生成物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のポジチブレジスト。

4) ジアゾキノンがβ, β'-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンのビス-ナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-(2)-6-スルホン酸エステルであることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のポジチブレジスト。

5) ジアゾキノンがN-デヒドロアピエテル-6-ジアゾ-5(8)-オクソ-1-ナフトリンスルホンアミドであることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のポジチブレジスト。

6) ポリマー前駆物質がジアゾキノンの重量比が1:20~20:1、有利には1:10~10:1であることを特徴とする特許請求の

範囲第 1 項ないし第 5 項のいずれかに記載の
ポジブレジスト。

7) ポリオキサゾールのオリゴマー及び／又は
ポリマー前駆物質を芳香族及び／又は複素環
式ジヒドロキシジアミノ化合物とジカルボン
酸クロリド又は - エステルとからの基縮合生
成物の形で含むポジブレジストを層又は箔
の形で基材に設け、活性でマスクを通して露
光するか又は光、電子又はイオンビームを導
くことによつて照射し、露光又は照射された
層又は箔部分を溶解又は除去し、その際得ら
れたレリーフ構造体を熱処理することを特徴
とする熱安定性レリーフ構造体の製造方法。

8) ポジブレジストを有機溶剤に溶かして基
材に配設することを特徴とする特許請求の範
囲第 7 項記載の方法。

9) 溶剤として N-メチルピロリドンを使用す
ることを特徴とする特許請求の範囲第 8 項記
載の方法。

(3)

特に半導体の組織化及びドーピングの最新処理法
に、すなわちプラズマ腐食又は反応性イオン腐食
のような乾式腐食処理にまたイオン注入処理に必
要とされる。この場合レジスト材料並びに相応す
るレリーフ構造体は高い温度で分解してはならず、
レリーフ構造体の寸法に例えば軟化又はひずみ
による偏差が生じてはいけない。

ノボラックをベースとするこの種の従来のポジ
ブレジストは高められた熱要求に対して部分的
に適応するにすぎない。すなわちこのレジストは
高められた熱形状安定性を有するにすぎない。その
結果処理精度は阻害され、段コントラスト、超微
細構造化、高い腐食比及びドーピング比のような
この処理法の利点がマイナスに作用する。

熱安定性のネガブレジストは例えば米国特許
明細書第 3 9 5 7 5 1 2 号、同第 4 0 4 5 2 2 3
号、同第 4 0 8 8 4 8 9 号及び Re. 3 0 1 8 6
号から公知である。このネガブとして作用する
フォトレジストは高い熱安定性のレリーフ構造体

(5)

特開昭 56- 27140(2)

10) ガラス、金属特にアルミニウム、プラスチ
ック又は半導電性の材料から成る基材を使用
することを特徴とする特許請求の範囲第 7 項
ないし第 9 項のいずれかに記載の方法。

11) レリーフ構造体を 2 0 0 °C 以上、有利には
3 0 0 ~ 3 5 0 °C の温度に加熱することを特
徴とする特許請求の範囲第 7 項ないし第 1 0
項のいずれかに記載の方法。

12) 熱処理したレリーフ構造体を基材から外し、
場合によつては他の基材に移すことを特徴と
する特許請求の範囲第 7 項ないし第 1 1 項の
いずれかに記載の方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は高い熱安定性のポリマーの前駆物質
及び感光性ジアゾキノンをベースとする熱安定性
のポジブレジスト、及びこの種のポジブレジ
ストから熱安定性のレリーフ構造体を製造する方
法に関する。

熱安定性又は高い熱安定性のフォトレジストは

(4)

を製造するのに極めて適したものであるが、ネガ
ブレジストに固有の欠点が存在する。ネガブレ
ジストに比していわゆるポジブレジストは特
に高い分解能、短い露光時間、水-アルカリ性現
像剤の使用可能性（これは生態学的にまた経済的
に有意義である）及び酸素の存在が露光時間に影
響を及ぼさないという事実によつて特徴づけられ
る。

感光性 O-キノンジアジド (O-ジアゾキノン)
又は O-ナフトキノンジアジド (O-ジアゾナフ
トキノン) 及びポリアミドカルボン酸を、芳香族
二無水物と芳香族ジアミン化合物とからの基縮合
生成物の形で包含する熱安定性のポジブレジス
トは米国特許第 4 0 8 3 4 6 1 号明細書から公知
である。この場合上記明細書においてポリアミッ
ク酸として示されているポリアミドカルボン酸は
ポリマー前駆物質、すなわちポリイミドの (ポリ
マー) 前駆物質である。

ところで公知のポジブレジスト組成物は一定

(6)

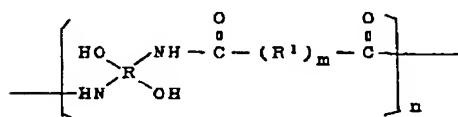
の限度内で貯蔵可能であるにすぎない。それというのもジアゾキノンに酸の存在で極めて限られた貯蔵安定性を有するにすぎないからである。更にそのフォトレジストのアルカリ腐食液に対する安定性も不十分である。またフォトレジストの露光された部分と露光されなかつた部分との溶解度差は極めて僅かである。

本発明の目的は、熱安定性であると同時に貯蔵可能で良好に処理することのできる前記形式のポリマー前駆物質を含有するポジブレジストを得ることにある。

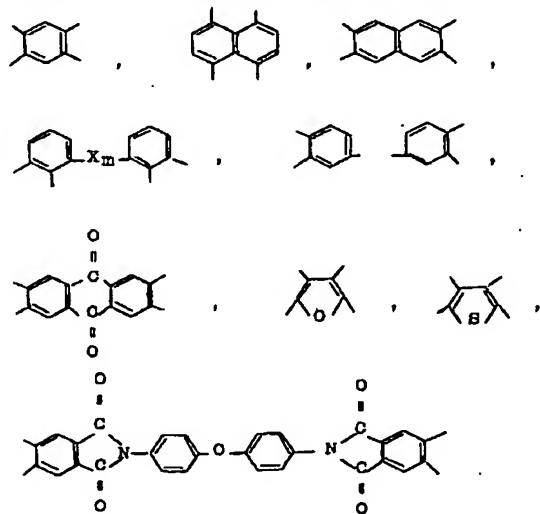
この目的は本発明によれば、ポジブレジストがポリオキサゾールのオリゴマー及び／又はポリマー前駆物質を、芳香族及び／又は複素環式ジヒドロキシジアミノ化合物とジカルボン酸クロリド又は-エステルとからの重縮合生成物の形で含むことによつて達成される。

本発明によるポジブレジストは550℃までの温度で安定である。従つてこのレジストは最近

(7)



式中 n は2～約100の数であり、 m は0又は1である。基 R は次のものを表すことができる。



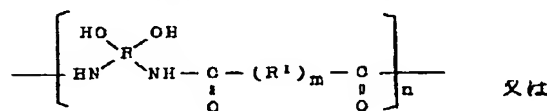
この場合 m は0又は1であり、 X は次のものを表す。

(8)

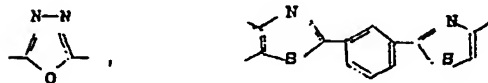
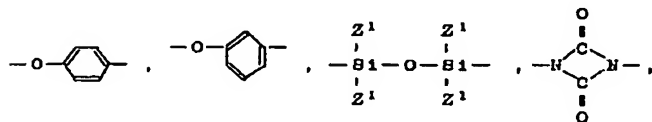
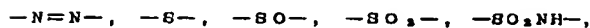
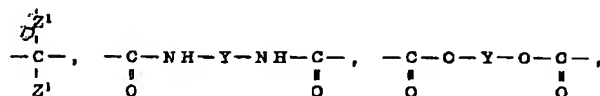
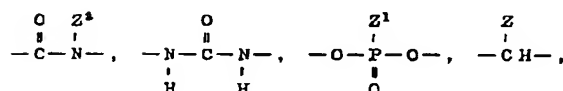
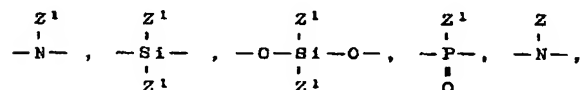
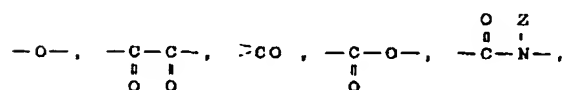
の乾式腐食法及びイオン注入法で設定される高度な要求に適応する。更にこのポジブレジストはアルカリ性の湿式腐食法に使用することができる。またこのものはレジスト液の形でまた乾燥レジストとして、すなわち支持材料の使用下に例えば箔の形で使用することもできる。これらのレジストは特にマイクロエレクトロニクス分野(超微細構造化されたパターンの製造)で使用するのに適している。

本発明によるポジブレジストに、ポジブレジストで常用の添加剤例えば安定剤、染料又は増感剤及び接着助剤を加えることもできる。

本発明によるポジブレジストに含まれるポリオキサゾールの前駆物質はポリアミドアルコール、特にポリアミドフェノールである。これらの前駆物質は次の構造を有するものが有利である。

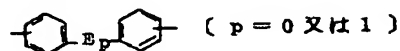
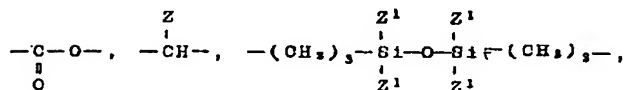
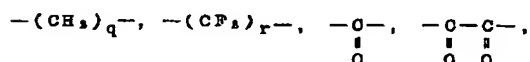
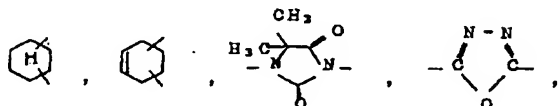


(8)



(10)

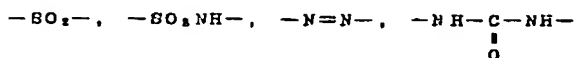
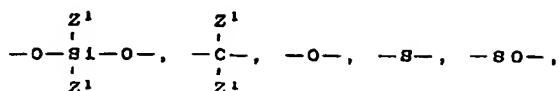
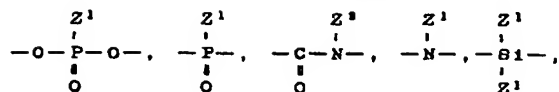
特開昭56- 27140(4)

 Z^2 = アリール又はヘテロアリール。

(11)

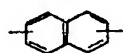
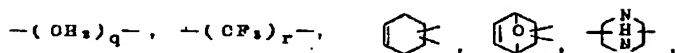
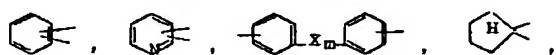
ポリオキサゾール前駆物質は熱処理によつて極めて簡単に高い熱安定性のポリオキサゾールに変換することができる。ポリオキサゾールは空気及び真空中で約550℃までの温度で安定であり、溶

(13)



この場合 $q = 2 \sim 14$ 、及び $r = 2 \sim 18$ であり、 Z^1 及び Z^2 は前記のものを表す。

基 R^1 は次のものを表すが、この場合 H 原子は Cl 又は Br によつて置換されていてもよい。



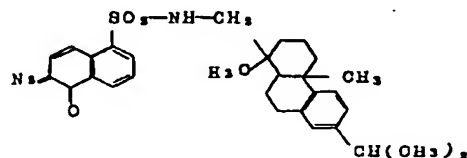
(12)

感光性ジアゾキノン(オ-キノン-及びオ-ナフトキノンジアジド)は例えば米国特許明細書第2767092号、第2772972号、第2797213号、第3046118号、第3106465号、第3148983号及び第3664658号から公知である(これに関してでは更にW.B. De Forest 著、「Photoresist」、Mc Graw-Hill Book Company社版、New York 在、1976年、第48頁～第55頁参照)。

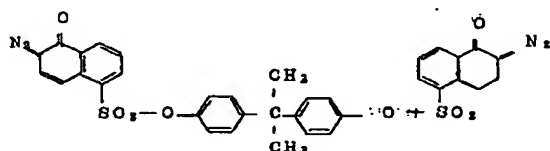
本発明によるポジチブレジストでは特に、水-アルカリ性溶液に不溶性、すなわち極めて疎水性でまた露光後水-アルカリ性現像剤に極めて顕著に溶解するジアゾキノンを使用することが有利である。更にジアゾキノンはオリゴマー又はポリマーポリオキサゾール前駆物質と良好な相容性を有するべきであり、特にレジスト組成物から品出するものであつてはならない。上記特性を有する特

(14)

に優れたジアゾキノンには例えば次の化合物が属する。 N -デヒドロアビエチル-8-ジアゾ-5(6)-オクソ-1-ナフタリンスルホンアミド



及び β , β -ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンのビス-ナフトキノ-ン-(1,2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸エステル



その他の化合物は例えば次のものである。 N -デヒドロアビエチル-8-ジアゾ-4(8)-オ

(15)

はポリマー前駆物質の溶液と混合させることができる。溶剤としては N -メチルピロリドンを使用することが有利である。オリゴマー並びにプレポリマー対ジアゾキノンの重量比は一般に 1:20 ~ 20:1、有利には 1:10 ~ 10:1 である。

レジスト溶液の膜厚は、公知被膜法例えば遠心塗布法、浸漬法、噴霧法、ブラシ掛け法又はローラ塗布法により 0.01 μ m から数百 μ m までの膜厚が得られるように調整することができる。例えば遠心塗布法の場合、均一かつ良好な表面品質を得るには毎分 300 ~ 1000 回転で 1 ~ 100 秒間実施することが好ましい。特にガラス、金属、プラスチック又は半導電性材料から成る基材に設けられたフォトレジスト層からは室温又は高めた温度で、有利には 50 ~ 120 $^{\circ}$ C の温度で溶剤を除去することができる。この場合真空中でも処理することができる。

放射線照射層又は箔部分と未照射部分との可溶性差を十分に大きくするには、本発明によるポジ

(17)

フソ-1-ナフタリンスルホンアミド、 N -デヒドロアビエチル-5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-4-ジアゾ-3(4)-オクソ-2-ナフタリンスルホンアミド及び N -デキストロビマリル-3-ジアゾ-4-オクソ-15-シクロヘキサジエン-1-スルホンアミド。

熱安定性レリーフ構造体を製造するには、本発明によるポジブレジストを層又は箔の形で基材に設け、活性露でマスクを通して露光するか又は光、電子又はイオンビームを導くことによつて照射する。引続き露光又は照射された層又は箔部分を溶解又は除去し、次いでその除かれたレリーフ構造体を熱処理する。

フォトレジストは有利には有機溶剤に溶かして基材に設けることができる。このレジスト溶液を製造するためジアゾキノン、 N -メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド又は同様の溶剤(固体物質として又は前記溶剤の一つに溶けた溶液として)中のオリゴマー又

(16)

チブレジストの場合(500 W 高圧水銀灯を使用した際)使用したレジスト組成物及び層厚に応じて 1 ~ 600 秒の露光時間で十分である。

露光後、層又は箔の露光された部分を水-アルカリ性現像剤で溶解する。現像剤は強酸及び弱酸のアルカリ金属塩、例えば炭酸ナトリウム及び水酸化ナトリウムを含むことができるが、水酸化ナトリウム及び有機塩基例えばピペリジン及びトリエタノールアミン並びに表面活性物質を含んでいてもよい。一般に現像剤は有利な有機塩基約 0.01 ~ 2.5 多を含む。現像時間は継続的に認められ、室温で約 5 ~ 180 秒である。

本発明によるポジブレジストを用いた場合、コントラストに富んだ像、すなわち熱処理により高い熱安定性で、酸及び特に苛性アルカリ液に対して極めて抵抗性のポリマーに変わるレリーフ構造体を得られる。一般に 220 ~ 500 $^{\circ}$ C の温度が選択されるが、有利なのは 300 ~ 400 $^{\circ}$ C の温度で熱処理することである。熱処理時間は一般

(18)

に30分であり、この場合腐蝕並びに空気の存在下で着色は認められない。レリーフ構造体の線鮮鋭度及び寸法精度は熱処理により実質に影響を受けない。更にレリーフ構造体の良好な表面品質は熱処理に随して膜厚が失われるにもかかわらず維持することができる。

本発明によるフォトレジストのアルカリ腐食に対する抵抗は特に顕著である。こうして金属基材にレリーフ構造体をもたせられるか又は、有利にアルミニウムから成る金属支持箔を溶解させることにより、箔又は構造化箔を製造することができる。

本発明方法により製造されたレリーフ構造体は半導体構成要素上の不動態層、薄膜及び厚膜回路、多層回路上の耐ろう層、層回路の構成要素としての絶縁層、及び導電性及び／又は半導電性及び／又は絶縁性基材への微細化絶縁層を製造するため特にマイクロエレクトロニクス分野でか又は一般に基材の微細構造化に使用することができる。

(19)

ン酸エステル17重量部及びN-メチルピロリドン200重量部を製造する。

この溶液を0.8μmフィルタに通して濾過し、アルミニウム箔上に遠心塗布する。毎分500回転で15μmの膜厚が得られる。乾燥時間は真空中で60℃の温度において80分である。次いで500Wの高圧水銀灯を用いて5秒間接触マスクを通して露光し、次いで5%磷酸ナトリウム溶液で45秒間現像する。約2μmの線鮮鋭な構造体を得られ、これは真空中で温度300℃において30分間熱処理した際にも変色しないか又は寸法精度に悪影響を受けることもない。熱処理後膜厚は18μmに達し、400℃で更に30分間熱処理した際0.8μmに降下するが、構造体そのものは変わらない。350℃で14時間熱処理することによってもレリーフ構造体の品質は阻害されない。基材へのレリーフ構造体の付着力は傑出している。

例2

(21)

高い熱安定のレリーフ構造体は湿式及び乾式腐食処理、無電流又は電気金属析出及び蒸着処理用のマスクとして、並びにイオン注入用のマスクとして、更に電気工学分野での絶縁層及び保護層として使用することができる。このレリーフ構造体は液晶ディスプレイにおける配向層として、また例えば発光スクリーン、特にX線イメージアンブリファイヤにおける表面走査に有利に使用することができる。

次に本発明を実施例により詳述する。

例1

個々の成分を混合することによつて次の組成のフォトレジスト溶液、すなわち3, 3'-ジヒドロキシベンジジン及びイソフタル酸クロリドとから製造したポリベンゾキサゾール前駆物質(「Polymer Letters」第2巻、1964年、第655頁参照)17重量部、 β , β -ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンのビス-ナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-(2)-5-スルホ

(20)

N-メチルピロリドン80容量部に溶けた例1によるポリベンゾキサゾール前駆物質20重量部及び β , β -ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンのビス-ナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸エステル8重量部の溶液を濾過し、次いで毎分2000回転でヘキサメチルジシラザンで被覆されたアルミニウム箔上に遠心塗布する。真空中で60℃で2時間乾燥した後、膜厚は18μmに達する。次いで500Wの高圧水銀灯を用いて接触マスクを通して6分間露光する。10%磷酸ナトリウム水溶液を用いて2分間現像した後、構造鮮明なレリーフ像が得られる。

例3

N-メチルピロリドン20容量部に溶けた例1に記載したポリマー前駆物質2重量部及び例1によるジアゾナフトキノン0.4重量部の溶液を毎分2000回転でアルミニウム箔に遠心塗布する。真空中で乾燥した後(60℃で80分間)、厚さ

(22)

... 15 μm の層が得られる。500 W の高圧水銀灯を用いて接触マスクを通して10秒間露光し、次いで2.5 % 磷酸ナトリウム溶液で現像(15秒間)した後、高圧で溶解した(≦2.5 μm) 緑鮮明なレリーフ構造体が得られる。

例 4

例 3 によるフォトレジスト溶液を、ヘキサメチルジシラザンで被覆されたシリコンウェハ上に厚さ30 μm のフィルムとして遠心塗布する。
500 W の高圧水銀灯を用いてテストマスクを通して6秒間露光し、2.5 % 磷酸ナトリウム溶液で15秒間現像した後、構造鮮明なレリーフ構造体が溶解度2~2.5 μm で得られる。300℃で1時間熱処理した後、膜厚は2.5 μm に低下し、更に400℃で80分間加熱した後、2.2 μm に下がる。レリーフ構造体の溶解性、付着力及び着色度は熱処理によつて影響されることはない。

例 5

例 2 に記載したレジスト溶液を毎分1000回
(23)

体を、濃硝酸800容量部、濃硝酸50容量部、濃酢酸50容量部及び脱イオン化水100容量部から成る酸浴に2分間浸漬することにより、アルミニウムに深さ8 μm の構造体が施される。

例 8

N-メチルピロリドン20容量部中の例1に記載したポリベンゾキサゾール前駆物質2重量部及びN-デヒドロアビエチル-6-ジアゾ-5(6)-オクソ-1-ナフタリンスルホンアミド0.6重量部から成るポジチブレジスト溶液を毎分1000回転で、ヘキサメチルジシラザンで前処理したアルミニウム箔に遠心塗布し、その後真空中で60℃で1時間乾燥する。500 W の高圧水銀灯を用いてマスクを通し2秒間露光した後、2.5 % の磷酸ナトリウム水溶液を用いて30秒間現像すると、緑鮮明なレリーフ構造体が得られる。溶解度は膜厚16 μm の場合、約18 μm である。

(6118) 代理人 弁理士 富村



—305—

(25)

版でアルミニウム上に厚さ22 μm のフィルム状に遠心塗布し、500 W の高圧水銀灯で25分間露光して露光し、次いで10 % 磷酸ナトリウム溶液で4分間現像する。4~6分後に構造化した箔を基材から除去することができる。

例 6

例 1 により製造したフォトレジスト溶液を毎分500回転でアルミニウム箔に厚さ15 μm のフィルム状に遠心塗布し、乾燥し、500 W の高圧水銀灯を用いて接触マスクを通して5秒間露光し、その後5 % 磷酸ナトリウム溶液で45秒間現像する。ポリベンゾキサゾールレリーフ構造体を有する例1に応じて熱処理したアルミニウム箔を室温で2分間5 % 水酸化ナトリウム溶液中に入れる。その際アルミニウム基板は腐食されるが、ポリベンゾキサゾールレリーフ構造体は表面品質及び付着力に悪影響を及ぼされることはない。

例 7

例 6 に記載したアルミニウム上のレリーフ構造
(24)